

Title: PRODUCTION OF UNSATURATED QUATERNARY AMMONIUM SALT

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an unsaturated quaternary ammonium salt of quality crystals that is a monomer used as a material for production of cationic polymers used for flocculating agents and antistatic agents by the use of a solvent of high stability to organisms. **SOLUTION:** This unsaturated quaternary ammonium salt of quality crystals is obtained by making an unsaturated tertiary amine of formula I (R1 is H, CH3 ; R2 and R3 are each CH3 or C2 H5), for example, dimethylaminoethyl methacrylate, with an alkyl halide, for example, methyl chloride, in a quantity of the same molar number as that of the unsaturated tertiary amine in acetone or N-methylpyrrolidone at temperature of 0-60 deg.C for 5-8hr, and filtering out the crystal precipitation after the completion of the reaction, washing the crystals lightly with a solvent, for example, acetone, which does not so dissolve the crystals but dissolves well the solvent used for the reaction, and then evaporating off the solvents and other evaporative substances, by heating or vacuum drying.

特開平10-158224

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 219/08
213/02
213/10C 0 7 C 219/08
213/02
213/10

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-330191

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11月27日

(71) 出願人 000003953

日東化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内 1 丁目 5 番 1 号

(71) 出願人 595011065

日東理研工業株式会社
福島県いわき市常磐関船町宮下 2 番地ノ 2

(72) 発明者 菊池 克明

福島県いわき市常磐関船町宮下 2-2 日
東理研工業株式会社内

(72) 発明者 中浜 哲朗

福島県いわき市常磐関船町宮下 2-2 日
東理研工業株式会社内

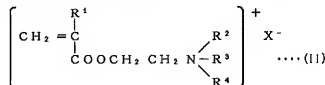
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和第 4 級アンモニウム塩の製造法

(57) 【要約】

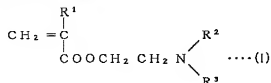
【課題】 凝集剤、帯電防止剤などに用いられるカチオ

ン性ポリマーの製造原料となる有用な単量体である式(I)



(但し、R¹ は-Hまたは-CH₃、R²、R³、R⁴ は-CH₃ または-C₂H₅、XはCl、BrまたはIを示す)で表される不飽和第4級アンモニウム塩の良質結晶を高純度かつ工業的に有利に製造する方法の提供。

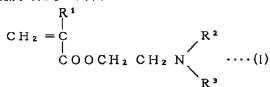
【解決手段】 式(I)



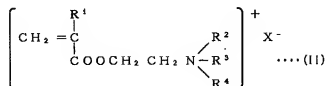
(但し、R¹、R² 及びR³ は前と同じ。)で表される不飽和第3級アミンとアルキルハライドR⁴ X (但し、R⁴ 及びXは前と同じ。)をアセトンまたはN-メチルピロリドン中で反応させ、4級化して、上記式(II)の不飽和第4級アンモニウム塩の良質結晶を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)



(但し、 R^1 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ 、 R^2 、 R^3 は $-\text{C}_2\text{H}_5$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ を示す)で表される不飽和第3級アミンとアルキルハライド R^4X (但し、 R^4 は $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 X は Cl 、 Br または I を示す)を反応させ、4級化して、式(II)

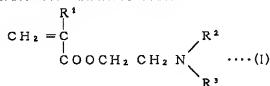


(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び X は前と同じ)で表される不飽和第4級アンモニウム塩を製造するにあたり、該反応をアセトンまたは N -メチルピロリドン中で行わせることを特徴とする、前記不飽和第4級アンモニウム塩の良質結晶の製造法。

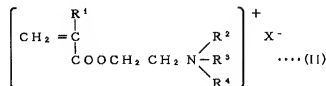
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、式(I)



(但し、 R^1 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ 、 R^2 、 R^3 は $-\text{C}_2\text{H}_5$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ を示す)で表される不飽和第3級アミン(I)を特定の溶媒の存在下にアルキルハライド R^4X (但し、 R^4 は $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 X は Cl 、 Br または I を示す)を反応させ、4級化して、式(II)



(但し、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び X は前と同じ)で表される不飽和第4級アンモニウム塩(II)の良質結晶を高純度かつ工業的に有利に製造する方法に関する。本発明により得られる不飽和第4級アンモニウム塩は、凝集剤、帯電防止剤、土壌改良剤、導電加工剤、染色改良剤、紙力増強剤、紙の防水性向上剤、化粧品などに用いられるカチオン性ポリマーの製造原料となる有用な単量体である。

【0002】

【従来の技術】第3級アミンを4級化剤により4級化して第4級アンモニウム塩を製造する反応は、従来、極性の高い溶媒、例えば、水、アルコールなどの存在下に行うのが反応が速くて有利であるとされている。しかしながら、前記不飽和第3級アミン(I)とアルキルハライド R^4X を水、アルコールなどの存在下に反応させた場合は、生成した不飽和第4級アンモニウム塩(II)は溶媒中

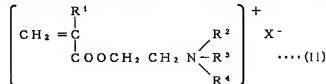
に溶解しているため、結晶として分離するには蒸留などの手段により溶媒を除去しなければならず手間が大変である。その上、単に溶媒を除去するだけでは、未反応原料すなわち不飽和第3級アミン(I)とアルキルハライド R^4X を除くことは難しい。このため、不飽和第3級アミン(I)とアルキルハライド R^4X の反応は、極力未反応原料を少なくするため、多くの場合加圧下反応を行うことで、反応率を高めることが報告されているが、これも高圧ガス設備が必要であり設備上の問題となる。また、水、アルコールなどの溶媒は反応性が高いため不飽和第3級アミン(I)の一部を加溶媒分解するが、この分解生成物を除くことも困難である。このように、水、アルコールなどを溶媒として、高純度の不飽和第4級アンモニウム塩(II)結晶を得ることは難しい。

【0003】一方、不飽和第4級アンモニウム塩(II)は非極性溶媒、例えば炭化水素類には溶け難いので、これ

らの存在下に不飽和第三級アミン(I)とアルキルハライドR⁴ Xを反応させた場合は、反応させただけで不飽和第四級アンモニウム塩(II)の結晶が析出するため、反応後、蒸留などは必要とせず、操作上有利であるが、得られた結晶は粘質で取り扱い難く、溶媒との別別その他の操作が容易でないばかりか、未反応物、溶媒などの不純物を結晶中に含んでいて良質なものは言えない。特公昭56-49897号では、アセトニトリルを溶媒として良質結晶を得ることが報告されているが、アセトニトリルは毒・劇物取締法の第2条劇物に当たり、作業上問題である。特開昭60-54343号や特開昭61-50947号でアセトンを経る製造法が報告されているが、水との混合溶媒であり、最終的にはアセトンを留去して水溶液を得るため、加水分解生成物や未反応原料を除くことはできない。また、特開昭59-110660号でアセトンを単独溶媒とする製造法が報告されているが、この方法は反応後、水を加え、水層を分離することで不飽和第四級アンモニウム塩水溶液を得ているため、第三級アミンが加溶媒分解したような水溶性不純物を除くことが出来ず、高純度結晶を得ることはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の欠点を改善すべくなされたもので、不飽和第三級



(但し、R¹、R²、R³、R⁴及びXは前と同じ)で表される不飽和第四級アンモニウム塩の良質結晶を高収率で製造する方法である。

【0007】本発明に用いる不飽和第三級アミン(I)としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレートなどが挙げられる。

【0008】また、アルキルハライドとしては、塩化メチル、臭化メチル、沃化メチルのようなメチルハライド、塩化エチル、臭化エチル、沃化エチルのようなエチルハライドなどがあげられる。

【0009】本発明の実施にあたり、不飽和第三級アミン(I)とアルキルハライドR⁴ Xの反応割合としては、等モルあるいはアルキルハライドを過剰に用いるのが好ましく、通常、不飽和第三級アミン(I) 1モルに対してアルキルハライド1～2モル、好ましくは1～1.5モル用いる。

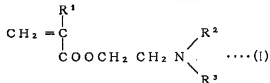
【0010】溶媒の使用量については特に規定しないが、通常は不飽和第三級アミン(I) 1モルに対して50

アミン(I)と、アルキルハライドR⁴ Xを、溶媒の存在下に反応させて不飽和第四級アンモニウム塩(II)の結晶を得るにあたり、生物に対する安全性の高い溶媒を用いて不飽和第四級アンモニウム塩(II)の良質結晶を高収率で製造する方法を課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アセトンまたはN-メチルピロリドン(溶媒として用いた場合は、不飽和第四級アンモニウム塩(II)の良質結晶を高収率で析出することを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、式(I)



(但し、R¹ は-Hまたは-CH₃、R² 及びR³ は-CH₃ または-C₂H₅を示す)で表される不飽和第三級アミン(I)とアルキルハライドR⁴ X(但し、R⁴ は-CH₃ または-C₂H₅、XはCl、BrまたはIを示す)をアセトンまたはN-メチルピロリドン中で反応させ、四級化して、式(II)

～2000m l用いるのが反応混合物の取り扱いの点からみて好ましく、200～1000m lが特に好ましい。

【0011】反応は室温でも進行するが、反応速度を速くさせる点から室温以上の温度で行うのが好ましく、通常、反応温度は0～60℃であり、特に20～60℃が適当である。

【0012】アルキルハライドR⁴ Xは沸点が低いので、反応方法としては、通常、適宜の反応器に不飽和第三級アミン(I)と溶媒及び少量の重合禁止剤を仕込み、その中にアルキルハライドR⁴ Xを気化して少量ずつ吹き込むのが良い。

【0013】重合禁止剤は反応中に単量体成分(原料アミン及び生成した第四級アンモニウム塩)が重合するのを防止するためのものであって、通常、ハイドロキノ、ハイドロキノンモノメチルエーテル、クペロン、フェノチアジンなどを適量用いる。

【0014】反応時間は、反応温度、アルキルハライドR⁴ Xの添加速度などに応じて変化するが、通常は0.5～8時間である。

【0015】アルキルハライドR⁴ Xの添加終了後、必要に応じて反応系を適宜加熱し、反応を完了させてから析出結晶を分別する。次いで得られた結晶は、アセトンのような結晶の溶解度は低いが、不純物及び溶媒は良く溶解する溶媒で軽く洗浄した後、加熱あるいは減圧乾燥により残存溶媒その他の揮発分を除去することによって、高純度の良質結晶として単離される。

【0016】

【実施例】次に、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に制約されるものではない。

【0017】実施例1

還流冷却器、攪拌機、温度計、ガス吹き込み管が設けられ、かつ湿気を遮断した1000mlの反応器にジメチルアミノエチルメタクリレート157g(1モル)とアセトン375ml及びハイドロキノンモノメチルエーテル3.1gを仕込んだ。ついで、反応器を外部より40℃に加熱し、液相を激しく攪拌しながら、塩化メチル65g(1.3モル)を6時間にわたって吹き込んで反応させた。反応の進行にともない結晶の析出量が多くなる。塩化メチルの吹き込み終了後、反応物を室温に冷却してから析出結晶を分別、洗浄した。ついで、分別結晶を60℃の温度で乾燥し、残存溶媒その他の揮発分を除去した。得られた結晶は無色針状非粘質で取り扱い易く、赤外吸収スペクトルによる分析の結果、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ であることが確認され、収率は92.4%(収量192g)であった。

【0018】実施例2

実施例1で用いたのと同様の反応器にジメチルアミノエチルメタクリレート143g(1モル)とアセトン375ml及びハイドロキノンモノメチルエーテル3.1gを仕込んだ。以下、実施例1と同様の方法に従い、不飽和第4級アンモニウム塩の結晶を製造した。その結果、実施例1の場合と同様の良質の結晶が得られた。赤外吸収スペクトルによる分析の結果、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ であることが確認され、収率は90.2%(収量174.7g)であった。

【0019】実施例3

実施例1で用いたのと同様の反応器にジメチルアミノエチルメタクリレート157g(1モル)とN-メチルピロリドン375ml及びハイドロキノンモノメチルエーテル3.1gを仕込んだ。以下、実施例1と同様の方法に従い、不飽和第4級アンモニウム塩の結晶を製造した。その結果、実施例1の場合と同様の良質の結晶が得られた。赤外吸収スペクトルによる分析の結果 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ であることが確認され、収率は92.8%(収量193g)であった。

【0020】

【発明の効果】本発明においては、上記不飽和第3級アミン(Ⅰ)とアルキルハライドR⁴ Xを、アセトンまたはN-メチルピロリドン溶媒として反応させるが、両溶媒ともに不飽和第3級アミン(Ⅰ)とアルキルハライドR⁴ Xの反応には不活性であって、両原料はよく溶かす。目的生成物である不飽和第4級アンモニウム塩(Ⅱ)はほとんど溶かさない。したがって、アセトンまたはN-メチルピロリドン溶媒の存在下、不飽和第3級アミン(Ⅰ)とアルキルハライドR⁴ Xを反応させた場合は、反応が溶媒によって阻害されることがなく、不飽和第4級アンモニウム塩(Ⅱ)の結晶が析出するばかりか、好ましいことには、析出結晶は非粘質で取り扱い易く、未反応物、溶媒などを含まず高純度で、収率も充分高いことが見いだされた。しかも、加溶媒分解生成物も良く溶かすため、析出した結晶を濾過するだけで高純度の不飽和第4級アンモニウム塩(Ⅱ)を得ることが出来る。同様に未反応原料が残存した場合であっても、分離することが容易なため高純度結晶が得られる。このため、反応を常圧で行うことも可能で、反応率を高めるための加圧反応の設備も必要となる。さらに、アセトン溶媒を用いた場合は揮発性で沸点が低いので(沸点56℃)、反応後、アセトン溶媒を分別し去った不飽和第4級アンモニウム塩(Ⅱ)になお残存する溶媒の除去が容易であって、たとえば、結晶を単に加熱するだけで溶媒を除去することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 文男

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 日東化学工業株式会社内